

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-196455

(43)公開日 平成6年(1994)7月15日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

H 0 1 L 21/302  
21/304

識別記号

庁内整理番号

P 9277-4M  
3 4 1 D 8832-4M

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数2(全 4 頁)

(21)出願番号 特願平3-213236

(22)出願日 平成3年(1991)7月31日

(71)出願人 000001258

川崎製鉄株式会社

兵庫県神戸市中央区北本町通1丁目1番28号

(72)発明者 白石 忠義

千葉県千葉市川崎町1番地 川崎製鉄株式会社技術研究本部内

(74)代理人 弁理士 杉村 暁秀 (外5名)

(54)【発明の名称】 半導体基板の処理方法

(57)【要約】

【目的】 シリコンウエファの表面を清浄するに当たり、自然酸化膜をシリコンウエファを加熱することなく除去するとともに均一なエッチングを行って表面の平坦性を確保できる半導体基板の処理方法を提供しようとするものである。

【構成】 シリコンウエファをフッ化塩素系ガスと水素ガスとの混合ガス雰囲気中に入れ、この混合ガスに紫外線を照射してフッ化水素ラジカルを生成させ、このフッ化水素ラジカルでシリコンウエファ表面に形成されている自然酸化膜を除去し、次に雰囲気をフッ化塩素系ガスだけに切換え、これに紫外線を照射してフッ素ラジカルおよび塩素ラジカルを生成させ、これらのラジカルによってシリコンウエファをエッチングする。

ClF<sub>3</sub>とH<sub>2</sub>混合ガスに紫外線を照射して自然酸化膜の除去

ClF<sub>3</sub>ガスに紫外線を照射してウエファのエッチング

H<sub>2</sub>ガスによるウエファ表面の水素終端

ウエファの酸化

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 表面を清浄処理すべき半導体基板を、フッ化塩素系ガスと、水素ガスとを含む混合ガス雰囲気中に入れ、この混合ガスに紫外線を照射して生成されるフッ化水素ラジカルによって半導体基板表面に形成されている自然酸化膜を除去し、次に、雰囲気をつ化塩素系ガスのみとし、これに紫外線を照射して生成されるフッ素ラジカルおよび塩素ラジカルによって半導体基板の表面をエッチングすることを特徴とする半導体基板の処理方法。

【請求項2】 前記自然酸化膜の除去後のフッ化塩素系ガスのみでのエッチングにおいて、前記半導体基板を100～300℃の温度に加熱することを特徴とする請求項1記載の半導体基板の処理方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は半導体基板の処理方法、特に光化学反応を利用して半導体基板の表面を清浄化する方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】従来、シリコンウエファの表面を洗浄する方法として、ハロゲンガスのようにシリコンと反応して揮発性のシリコン化合物を生成するガスを、照射光により励起してラジカルを生成し、このラジカルをシリコンウエファと反応させてウエファ表面を洗浄する方法が知られている。このような方法として、特開昭64-9621号公報には、反応ガスとして塩素ガス( $\text{Cl}_2$ )を用いる方法が記載されている。また、特開平2-28322号公報には、反応ガスとして塩化水素ガス( $\text{HCl}$ )を用い、シリコンウエファ表面に形成されている自然酸化膜を除去する方法が開示されている。

【0003】ラジカルによる洗浄方法では、シリコンウエファ表面に残存するFe, Cu, Niなどの重金属不純物、あるいはNa, K, Caなどのアルカリまたはアルカリ土類金属不純物は塩化物として気化し、ウエファ表面から除去される。このとき、溶液を用いた洗浄方法のように処理溶液中の不純物の再付着がないため、ウエファ表面の高清浄化が可能である。また、このラジカル洗浄は犠牲酸化プロセスに代わるプロセスであり、処理温度を低温化でき、したがってウエファに注入した不純物の再拡散、絶縁膜中における不純物の拡散などを抑制することができる利点がある。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】上述した反応ガスとして塩素ガスを使用する洗浄方法においては、シリコンウエファ自体のエッチングは可能であるが、シリコンウエファ表面に形成されている厚さ10Å程度の自然酸化膜を除去することができない欠点がある。この自然酸化膜は不均質な膜であるので、下地のシリコンウエファのエッチングにむらが生じ、シリコンウエファ表面に凹凸が形

成されてしまうという問題があった。

【0005】また、反応ガスとして塩化水素ガスを使用した洗浄方法では、シリコンウエファ表面の自然酸化膜の除去は可能であるが、このときシリコンウエファを500～550℃といった高温に加熱する必要があり、したがって、ウエファにおける注入不純物の再拡散、絶縁膜中における不純物の拡散が起こり、素子特性を劣化させるという問題があった。

【0006】本発明の目的は、上述した従来の方法の欠点を除去し、半導体基板を高温に加熱することなく半導体基板表面に形成されている自然酸化膜を有効に除去することができ、したがって半導体基板表面に凹凸を形成することなくエッチングすることができる半導体基板の処理方法を提供しようとするものである。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明による半導体基板の処理方法は、表面を清浄処理すべき半導体基板をフッ化塩素系ガスと、水素ガスとを含む混合ガス雰囲気中に入れ、この混合ガスに紫外線を照射して生成されるフッ化水素ラジカルによって半導体基板表面に形成されている自然酸化膜を除去し、次に、雰囲気をつ化塩素系ガスのみとし、これに紫外線を照射して生成されるフッ素ラジカルおよび塩素ラジカルによって半導体基板の表面をエッチングすることを特徴とするものである。

【0008】本発明による半導体基板の処理方法を実施するに当たっては、フッ化塩素系ガスのみでの雰囲気中でエッチングする際には、半導体基板を室温のままとするかまたは100～300℃の低い温度に加熱する。

## 【0009】

【作用】このような本発明による半導体基板の処理方法においては、フッ化塩素系ガスと水素との混合ガスに紫外線を照射することによってフッ化水素( $\text{HF}$ )ラジカルを生成し、この $\text{HF}$ ラジカルによって半導体基板の表面に形成されている自然酸化膜を除去するようにしたため、熱を加える必要がなく、室温において自然酸化膜の除去が可能である。

【0010】さらに、ガス雰囲気をつ化塩素系ガスのみとして紫外線を照射することによってエッチングを行うが、このときまでには、すでに自然酸化膜は除去されているので、半導体基板の均一なエッチングが進行し、半導体基板表面の平坦性を確保することができる。また、フッ化塩素系ガスの分解によって生成されるフッ素( $\text{F}$ )および塩素( $\text{Cl}$ )ラジカル作用によって、エッチングだけでなく半導体基板表面に存在する金属不純物が塩化されて気化し、処理系から除去されることになる。また、この処理は、室温でも十分可能であるが、半導体基板を100～300℃の低温で加熱することによってさらにその効果を向上させることができる。

## 【0011】

【実施例】図1は本発明による半導体基板の処理方法の

一実施例の順次の工程を示すフローチャートである。先ず、P型シリコンウエファをチャンバの所定の位置に置いた後、ガス供給ボックスから $\text{ClF}_3$ ガスと $\text{H}_2$ ガスとをそれぞれチャンバ内に導く。このときのガスの分圧は、それぞれ1～100Torr および200～300Torr とする。

【0012】次に、このような混合ガス雰囲気中で、シリコン基板の表面に向けて波長が150～350nmの紫外線を照射する。この紫外線光源としては低圧水銀灯が好適であるが、本発明はこれに限られるものではなく、エキシマレーザのような紫外線を放射するものであればどのような光源を使用しても良い。チャンバ内に供給されたガスは紫外線の照射により、 $\text{PHN}^*$ に示すように反応が進み、生成されたHFラジカルによりシリコン基板表面に形成されている自然酸化膜が除去される。

【0013】このとき同時に生成される $\text{Cl}_2$ は、すぐに $\text{Cl}_2 + \text{H}_2 \rightarrow 2\text{HCl}$ となるため、塩素ラジカルによるエッチングは起こらず、自然酸化膜だけが選択的に除去されることになる。

【0014】次に、水素ガスの供給を止め、 $\text{ClF}_3$ ガスのみを、ガス分圧が1～100Torr となるようにチャンバに流す。 $\text{ClF}_3$ ガスを十分に流した後に、再びシリコンウエファ表面に紫外線を照射する。このとき、 $\text{ClF}_3$ ガスはFラジカルとClラジカルとに分解され、シリコンウエファの表面のエッチングを行う。次に、 $\text{H}_2$ ガスだけをチャンバに導入し、シリコンウエファ表面に残存する塩素基を水素に置き換えてウエファ表面を水素終端させる。その後、シリコンウエファを酸化して所定の膜厚のシリコン酸化膜を形成する。

【0015】図2は、上述した本発明の実施例によってシリコンウエファの表面を処理した後に生成した熱酸化膜の絶縁耐圧の測定結果を示すものであり、横軸に絶縁破壊電界強度を採り、縦軸に絶縁破壊の頻度を任意の単位で採って示した。図3は従来の $\text{Cl}_2$ ガスだけで処理した後に生成した熱酸化膜の絶縁耐圧の測定結果を示す。本発明の処理方法によれば、絶縁破壊の強さは11.0MV/cmであり、一方従来のそれは10MV/cmである。このことから、本発明の方法で処理したシリコンウエファに形成\*

\*した熱酸化膜は従来の方法で処理したシリコンウエファに形成した熱酸化膜よりもきわめて良好な品質を有していることが分かった。

【0016】上述した実施例においては、フッ化塩素系ガスとして $\text{ClF}_3$ ガスを用いたが、その他のフッ化塩素系ガス( $\text{Cl}_2\text{F}_6$ ,  $\text{ClF}_2$ ,  $\text{ClF}$ )を用いても同様の効果を得ることができる。さらに、上述した実施例では、 $\text{ClF}_3$ ガスのみによるエッチングの際にシリコンウエファを室温のままとしたが、100～300℃の温度に加熱することもできる。

【0017】

【発明の効果】上述した本発明による半導体基板の処理方法によれば、フッ化塩素系ガスと水素ガスとの混合ガスに紫外線を照射して生成されるHFラジカルによって半導体基板の表面に形成されている自然酸化膜を除去し、さらにその後フッ化塩素系ガスのみとして紫外線を照射してFラジカルとClラジカルとを生成させ、これらによって半導体基板をエッチングするようにしたため、半導体基板を高温に加熱することなく自然酸化膜を除去することができ、したがって半導体基板に注入した不純物の再拡散や絶縁物中における不純物の拡散を抑制することができる。また、処理後の表面には自然酸化膜が残存していないので、例えばその上に形成される熱酸化膜の特性を改善することができ、その結果として素子特性を改善することができる。さらに、半導体基板をエッチングする際には自然酸化膜はすでに除去されているので、半導体基板表面の均一にエッチングすることができ、したがって表面の平坦性を確保することができる。

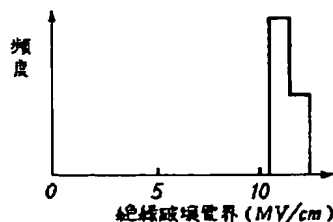
【図面の簡単な説明】

【図1】図1は本発明による半導体基板の処理方法の一実施例における順次の工程を示すフローチャートである。

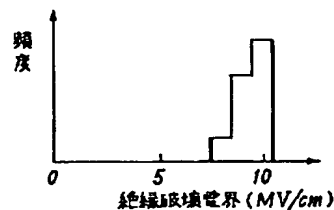
【図2】図2は本発明の方法で処理した半導体基板に形成した熱酸化膜の絶縁耐圧特性を示すグラフである。

【図3】図3は従来の方法で処理した半導体基板に形成した熱酸化膜の絶縁耐圧特性を示すグラフである。

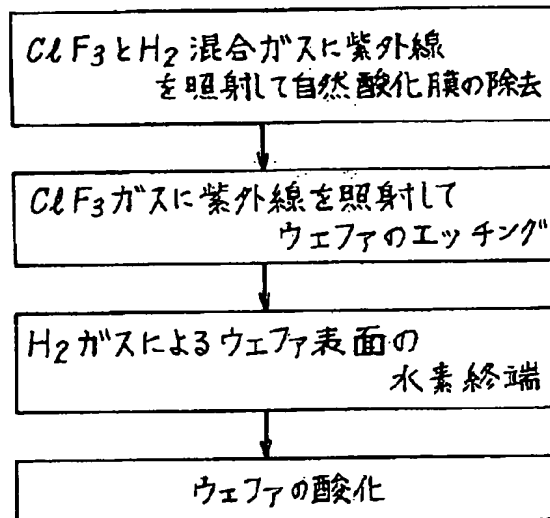
【図2】



【図3】



【図1】



## 【手続補正書】

【提出日】平成3年10月8日

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0012

【補正方法】変更

## 【補正内容】

【0012】次に、このような混合ガス雰囲気中で、シリコン基板の表面に向けて波長が150～350nmの紫外線を

を照射する。この紫外線光源としては低圧水銀灯が好適であるが、本発明はこれに限られるものではなく、エキシマレーザのような紫外線を放射するものであればどのような光源を使用しても良い。チャンバ内に供給されたガスは紫外線の照射により、 $2\text{ClF}_3 + 3\text{H}_2 \rightarrow 6\text{HF} + \text{Cl}_2$ に示すように反応が進み、生成されたHFラジカルによりシリコン基板表面に形成されている自然酸化膜が除去される。